

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **11-072948**(43)Date of publication of application : **16.03.1999**

(51)Int.Cl.

**G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/097
G03G 9/09**(21)Application number : **09-361675**(71)Applicant : **RICOH CO LTD**(22)Date of filing : **11.12.1997**(72)Inventor : **UEDA HIDEYUKI
TOMITA MASAMI
YAZAKI KAZUYUKI
ITO TOMIAKI**

(30)Priority

Priority number : **09193346** Priority date : **04.07.1997** Priority country : **JP****(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a toner, which, even if the toner has a small particle diameter, has good aggregation property, fluidity, fixability, chargeability, feedability, developability and transferability by pulverizing the kneaded mixture and classifying.

SOLUTION: The dry toner is prepared by pulverizing the kneaded mixture comprised of a bonding resin, a charge-controlling agent, a colorant and a fixing promoter, and has such features that the degree of roundness is in a range of 0.97-1.0, bulk density is not less than 0.3 g/cm³, outflow starting temp. is below 95°, wherein the degree of roundness is defined as follows: the degree of roundness = average value of the degree of roundness + 0.0049 × volume average particle diameter - 0.0091 × D90/D10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-72948

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl.*		識別記号	F I				
G 0 3 G	9/08		C 0 3 G	9/08			
	9/087			3 2 1			
	9/097			3 4 1			
	9/09			3 4 4			
				3 6 1			
			審査請求	未請求	請求項の数 9	FD	(全 8 頁)
(21)出願番号		特願平9-361675					
(22)出願日		平成9年(1997)12月11日					
(31)優先権主張番号		特願平9-193346					
(32)優先日		平9(1997)7月4日					
(33)優先権主張国		日本(J P)					
(71)出願人		000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号					
(72)発明者		植田 英之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内					
(72)発明者		富田 正実 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内					
(72)発明者		矢崎 和之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内					
(74)代理人		弁理士 武井 秀彦					
最終頁に続く							

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、混練物を粉砕、分級するトナーにおいて、上記問題点を解決し、小粒径トナーでも凝集性、流動性、付着性が良好で、帯電立ち上がりが良く、補給性、現像性、転写性が良好であるトナーを提供することである。

【解決手段】 結着樹脂、荷電制御剤、着色剤、定着助剤からなる混練物を粉砕することによって得られる乾式トナーにおいて、円形度が0.97以上、1.00未満であり、嵩密度が0.3g/cm³以上、流出開始温度が95℃以下であることを特徴とするトナー。(ここで、円形度=平均円形度+0.0049×体積平均粒径-0.0091×D90/D10である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、荷電制御剤、着色剤、定着助剤からなる混練物を粉砕することによって得られる乾式トナーにおいて、円形度が0.97以上、1.00未満であり、嵩密度が 0.3 g/cm^3 以上、流出開始温度が 95°C 以下であることを特徴とするトナー。(ここで、円形度=平均円形度+ $0.0049 \times \text{体積平均粒径} - 0.0091 \times D90/D10$ である)

【請求項2】 単位表面積当たりの表面荷電制御剤量が $7.5\text{ E}-4\text{ g/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 結着樹脂可溶な溶剤にトナーを溶解させたときの不溶解分の体積平均粒径が $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項4】 トナーの体積固有抵抗が $9.810\text{ g}\Omega\text{ cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項5】 トナーの標準帯電量を得る攪拌時間の1/10の攪拌時間での帯電量と、標準帯電量の比(標準帯電量を得る攪拌時間の1/10の攪拌時間での帯電量/標準帯電量)が0.7以上であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項6】 トナーの攪拌時間が標準攪拌時間の1/40の攪拌時間での帯電量と、標準帯電量の比(攪拌時間が標準攪拌時間の1/40の攪拌時間での帯電量/標準帯電量)が0.4以上であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項7】 トナーの攪拌時間が標準攪拌時間の3倍の攪拌時間の帯電量と、標準帯電量の比(攪拌時間が標準攪拌時間の3倍の攪拌時間の帯電量/標準帯電量)が0.8以上であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項8】 体積平均粒径/個数平均粒径の比が1.3以下であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項9】 樹脂Tgが 60°C 以上であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための乾式トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】静電荷像を現像する方式には、カスケード法、磁気ブラシ法等の天然又は合成の樹脂に極性制御剤、着色剤を分散含有させたトナーと言われる微粉末現像剤を用いる静電現像方式がある。近年、デジタル式複写機、レーザープリンターの発展により、高精細画像、いわゆる高画像化の要求が多い。特に、プリンターのように 300 dpi が主流のものが今後は 600 dpi や 800 dpi などが予想され、高画質化が主流となる。

この為トナーの小粒径化が考えられる。

【0003】しかし、トナーの小粒径化はトナー粒子の凝集性、付着性を生じやすく、静電荷像を現像する際、補給部のトナーが現像部へ補給しにくく画像濃度が低下する現象、いわゆる補給不良、現像部から感光体へ現像しにくく画像濃度が低下する現象、いわゆる現像不良、感光体から転写されにくく画像濃度が低下する現象、いわゆる転写不良が発生しやすい。これらはいずれもトナーの小粒径化によるトナー粒子の凝集性、付着性の増加により生じるものである。小粒径化すると、トナーの比表面積が増加し、凝集性、付着性が悪化し、流動性が低下する。凝集性が高い(悪い)と、現像時、キャリアとの帯電の時、トナーの偏在が生じ、トナーキャリアの摩擦帯電が十分生じないので、短時間での帯電立ち上がりが悪く、帯電のバラツキ、帯電量の低下が生じるのである。特に現像後の画像の定着エネルギーを減少させるため、低融点の樹脂を使用した場合、又、定着助剤を含有することにより、定着ロールにトナー固着防止用オイルを塗布しない定着システム用トナー、いわゆるオイルレストナーの場合、特に、その傾向が強い。

【0004】このような、帯電のバラツキ、帯電量の低下が生じると、帯電量の低いトナー粒子は非画像部に現像されやすく、地汚れの発生となる。画像部に現像されにくく、画像濃度低下が発生する。また、流動性が悪い(低い)と、トナー補給不良が生じ、現像部への現像量が低下し、画像濃度低下が生じる。また、付着性が悪いとトナーと感光体部との付着が強く、転写の際、感光体部残量が多く、転写紙への転写量が少ない転写不良が生じ、画像濃度低下や、画像部での白抜け部が生じる。このような凝集性、付着性、流動性の悪化は、小粒径化トナーほど顕著になる。これらの問題に対し、従来より、トナー形状面、及び、製造方法面から検討されてきた。製造方法からは、トナーに添加物を表面に付着する方法が一般的に知られている。また、トナー形状面からは、トナー形状値を規定するものが知られている。

【0005】トナー形状に関する技術のうち、重合トナー、及び、球形化トナー製造例に関するものとして、特開昭60-117252号公報～特開昭60-117255号公報には、ワーデルの実用球形度(ルーゼックスによる画像解析)が $0.95\sim 1.0$ でカーボンブラック若しくは樹脂又は帯電量を規定することにより磁性重合トナーのトビ、チリ、カブリ、高画像濃度、定着性、転写性、環境性を向上させることが記載されており、特開昭60-121455号公報～特開昭60-121457号公報には、ワーデルの実用球形度(ルーゼックスによる画像解析)が $0.95\sim 1.0$ でワックス及び磁性体の種類を規定することにより重合トナーの定着性、オフセット性、画像濃度を向上させることが記載されており、特開平3-84558号公報には、解像度、耐久性の向上を目的とした、真円度(短径/長径比)が

0.95~1.0の噴霧造粒、重合トナーが記載されており、特開平3-229268号公報には、真球度（短径／長径比） ≥ 0.7 とすることにより耐湿性向上を図った重合トナーが記載されており、特開平3-248162号公報には、添加物混合前のBET比表面積／コールター比表面積 > 3.0 とすることにより、重合トナーの帯電性、クリーニング性の向上を図ることが記載されており、特開平4-1766号公報、特開平4-1767号公報には、外接円内接円比が1.0~1.2、周辺長内接円比が1.01~2.0の溶融スプレー、溶剤添加した重合トナーにより、耐久性、クリーニング性を向上させることが記載されており、特開平4-102862号公報、特開平4-102863号公報、及び特開平4-102864号公報には、真球度（短径／長径比） ≥ 0.8 の重合カラートナーにより、画像再現性を向上させることが、開示されている。

【0006】球形化トナー製造例のうち粉砕トナーの球形化処理を含むものとして、特開平2-87157号公報及び特開平2-146557号公報には、ワーデルの実用球形度（コールター比表面積／BET比表面積）が0.4~0.8、ポリオレフィンの表面割合が10~40%で特定磁性体含有の、機械衝撃により粉砕トナーを球形化した磁性トナーにより、転写向上を図ることが記載されており、特開昭63-244052号公報には、短径／長径比が0.7~0.9の、粉砕分級後に熱処理、低圧ジェットミル、衝撃式粉砕機等により角とりし壁剤を打ち込むことにより、トナーの表面状態を制御し、高画質化を図ることが記載されており、特開平4-102861号公報には、最大頻度粒子の形状係数（周囲長 $2/4\pi$ 投影面積）が1.05~1.30、個数平均粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ の、熱風、摩滅により粉砕トナーを球形化したトナーや、重合トナーにより、クリーニング性を向上させることが記載されており、特開昭63-235953号公報～特開昭63-235956号公報、及び、特開平2-85865号公報には、円形度（同面積円の周長／投影面の周長） $2=0.7\sim 0.8$ 、機械衝撃の繰り返しにより粉砕トナーを球形化した、磁性トナー又は特定ポリエステルトナー又は定着性改良剤（WAX等）含有トナー又は非磁性一成分トナーにより、現像性、クリーニング性を向上させることが、開示されている。

【0007】形状に関する特許文献記載の多くのものは重合法や溶液溶解法により製造した球形トナーであり、現状の製造設備（混練、粉砕、分級）と大きく異なるので、新規設備が必要となる。また、重合法や溶液溶解法により製造したトナーは真球状であるが、凝集性、付着性、流動性と形状の関係から見れば、凝集性、付着性、流動性を向上させるためであれば、真球でなくても、不定形で鋭角部分のない、表面がやや平滑なトナーで十分であるので、現状の製造設備と大きく異なる新規設備は

不必要である。

【0008】また、現状の製造設備、即ち、混練、粉砕、分級を有する設備を使って、機械的衝撃の繰り返しや、熱による球形化を行う場合、熱によるトナー表面組成変化が見られる。特に、定着エネルギーの減少のための低融点樹脂や、オイルレスシステムのための定着助剤を含有するトナーの場合、熱による定着助剤の融出により、表面の定着助剤量が増加し、帯電、凝集性が大きく変わる。特に、流出開始温度が95℃以下のトナーにおいては、その傾向が顕著である。

【0009】ところで、トナーの形状を表すものには、次のようなものがある。

- ・短長さ＝短径／長径（あるいは長径／短径）
 - ・円形度＝（粒子の投影面積と同じ面積を有する円の周長／粒子投影像の輪郭の長さ）
 - ・形状係数＝粒子周囲長 $2/4\pi$ 投影面積
 - ・ワーデルの真の球形度＝実際の粒子と同じ体積を有する球（等体積球）の表面積／実際の粒子の表面積
 - ・ワーデルの実用球形度＝粒子の投影面積に等しい面積の円の直径／粒子の投影像に外接する最小円の直径
- これらの形状値は、形状が円形に近いほど数値は1.0に近づく。しかし、同一形状においても、粒径による影響も見られ、小粒径ほど、1.0に近づくことが知られており、粒径の影響を除かねば、評価が難しい。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、混練物を粉砕、分級するトナーにおいて、上記問題点を解決し、小粒径トナーでも凝集性、流動性、付着性が良好で、帯電立ち上がりが良く、補給性、現像性、転写性が良好であるトナーを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、低融点樹脂、小粒径トナーでも凝集性、流動性、付着性が良好で、帯電立ち上がりが良く、補給性、現像性、転写性が良好であるトナー特性を見い出し、円形度測定手法を用いて、このトナー形状を数値表示した場合の好ましい形状値を見い出した。即ち、本発明は、「結着樹脂、荷電制御剤、着色剤、離型剤からなる混練物を粉砕することによって得られる乾式トナーにおいて、円形度が0.97以上、1.00未満、嵩密度が0.3g/cm³以上、流出開始温度が95℃以下であると特徴とするトナー（ここで、円形度＝平均円形度 $+0.0049 \times$ 体積平均粒径 $-0.0091 \times D90/D10$ ）」を提供するものであり、このようなトナーにより、転写性が良好で、品質の高い画像が得られる。円形度は、東亜医用電子（株）社製フロー式粒子像分析装置を用い測定することにより求めた。フロー式粒子像分析装置を用いた測定より求めた円形度測定は、以下のように行う。測定サンプルを液中に分散し、粒子の静止画像を撮影、画像解析し、粒子像の投影面積と周囲

長から、個々の円形度を算出し、平均円形度を求める。

【数1】

【0012】

$$\text{個々の円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積と同じ面積を有する円の周囲長}}{\text{粒子投影像の輪郭の長さ}}$$

さらに、同装置では、画像解析により、体積平均径、体積積算10%粒子径(D10)、体積積算90%粒径(D90)が測定できるので、重回帰解析の結果、円形度=平均円形度+0.0049×体積平均粒径-0.0091×D90/D10、の式を得た。この円形度はトナーの粒径が変化しても、トナー形状が同一であれば、同一円形度の値となる。不定形において鋭角部分がなく、表面が滑らかであるほど、高い値になる。通常の粉碎トナーであれば、この外部表面形状係数は0.95になる。この円形度が0.97以上の時、トナー表面は平滑になるので、トナーの流動性、凝集性が良好になり、トナー補給性、現像性、転写性の向上により、画像濃度が高くなる。また、トナー流動性向上により帯電性も向上し、地汚れ(非画像部の汚れ)が減少する。

【0013】しかし、円形度が1.00以上のとき、トナーの流動性が良すぎて、感光体上の転写残トナーのクリーニングが悪くなる、いわゆるクリーニング不良が生じ、地汚れが悪化する。また、円形度が0.97未満の時、トナーの流動性、凝集性が悪くなり、トナー補給性、現像性、転写性が低下し、画像濃度低下、地肌汚れの増加が生じる。

【0014】円形度が0.97以上、1.00未満であるトナーを製造するために、機械的衝撃、熱処理等で球形化処理を行うと定着助剤を含有する影響が出ることで、流出開始温度が95℃以下のトナーにおいては、表面に熱がかかりすぎると、トナー内部の定着助剤が融出するので、逆に、流動性、凝集性が悪くなり、トナー補給性、現像性、転写性が低下し、画像濃度低下、地肌汚れの増加が生じる。そのため、定着助剤を含有する流出開始温度が95℃以下のトナーにおいては、流動性を表す特性である「嵩密度が0.3g/cm³以上」であるように球形化処理を行えば、定着助剤の影響で、流動性、凝集性を悪化させることなく、球形化の効果を十分発揮できる。しかし、嵩密度が0.3g/cm³未満の場合は、トナー内部の定着助剤が融出しているので、流動性、凝集性が悪くなり、球形化の効果を十分発揮できない。

【0015】また、結着樹脂可溶性溶剤にトナーを溶解させた時の不溶解分の体積平均粒径が0.30μm以下のとき、各材料は良く分散されているので、トナーの帯電性、凝集性が良好になり、トナー現像性、転写性の向上により、画像濃度が高くなり、地汚れが減少する。この不溶解分の体積平均粒径が0.30μmより大きい場合、各材料は分散されておらず、トナーの帯電性、凝集性が悪化し、トナー現像性、転写性の低下により、画像濃度が低くなり、地汚れが増加する傾向にある。

【0016】不溶解分の体積平均粒径は、(株)島津製作所製の遠心沈降式粒度分布測定機により求めた。測定は、溶剤中にトナーを適量投入し、超音波洗浄機等により良く溶解させる。この溶液を更に同じ溶剤で希釈し、遠心沈降式粒度分布測定機の測定可能な濃度にあわせ測定する。測定に使用するトナー、溶剤の比重等により測定粒径範囲が異なるが、3μm～0.04μmまで測定できる。測定に使用する溶剤は一般的な溶剤でよい。

【0017】また、トナーの体積固有抵抗が低い場合、導電性が良くなり、帯電が生じにくい。トナーの体積固有抵抗が9.810gΩcm以上であれば、帯電しやすい。しかし、体積固有抵抗が9.810gΩcm未満であれば、帯電しにくくなり、帯電特性が不安定となり、現像しにくくなり、画像濃度低下、地汚れの増加が生じやすくなる。体積固有抵抗は、ステンレスセル内にトナーを挿入し、加圧圧縮しペレットを作成する。そのペレットの上下に電極板をはさみ、抵抗を測定する。

【0018】また、トナーの標準の帯電量(標準帯電量)は、飽和帯電量あるいは、飽和帯電量の80%以上達成する攪拌時間(標準攪拌時間)での帯電量である。帯電量の測定は、ボールミル等の筒状容器にトナー、キャリアを投入し、攪拌し、ブローオフ装置にて測定する。また、トナーが帯電しやすく、帯電立ち上がりが良いと、コピー中に新たなトナーが補給されてもすばやく帯電するので、画像濃度、地汚れとも問題ない。帯電立ち上がりの良さは、標準帯電量を得る攪拌時間の1/10の攪拌時間での帯電量と、標準帯電量の比((標準帯電量を得る攪拌時間の1/10の攪拌時間での帯電量)/標準帯電量)で求めることができる。この比が0.7以上であると、帯電立ち上がりが良く、トナー補給時、地汚れが向上する。この比が0.7未満であれば、トナー補給時、地汚れが生じやすい。

【0019】さらに、トナーの攪拌時間が標準攪拌時間の1/40の攪拌時間での帯電量と、標準帯電量の比((攪拌時間が標準攪拌時間の1/40の攪拌時間での帯電量)/標準帯電量)により、キャリア中へのトナーの分散性を見ることができる。この比が0.4以上であれば、キャリア中へのトナーの分散が良く、トナー凝集による大粒状の黒斑点、地汚れが生じない。この比が0.4未満であれば、トナー凝集による大粒状の黒斑点、地汚れが生じやすい。

【0020】また、トナーの攪拌時間が標準攪拌時間の3倍の攪拌時間の帯電量と、標準帯電量の比((攪拌時間が標準攪拌時間の3倍の攪拌時間の帯電量)/標準帯電量)が0.8以上であれば、複写機中での長時間攪拌においても帯電低下が生じないので、現像剤寿命が長

い。この比が0.8未満の場合は、長時間攪拌による帯電低下が生じ、現像剤寿命が短くなる傾向にある。

【0021】また、トナーの体積平均粒径は5~20 μ mが望ましい。5~20 μ mであれば、画像細線の再現性が良い。又、トナーの粒径分布は、体積平均粒径/個数平均粒径で表され、この比が1.3以下であれば分布幅が狭いほど画像細線や1ドット再現性が良い。トナーの微粉分の帯電量が高いので、この比が1.3より大きい場合、帯電バラツキが大きく、地汚れが発生しやすくなる。

【0022】本発明によって得られるトナーに用いられる結着樹脂としては、公知のもの全て使用できる。例えば、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルスチレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプロピル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、などが単独あるいは混合して使用できる。これらの樹脂で、樹脂Tgが60℃以上であれば、粉碎、球形化処理を行なう時に、トナー粒子同士、或いは、トナーと粉碎衝突部との衝突にて生じる発熱による融着を抑えられるので、球形化加工しやすい。

【0023】定着助剤としては、公知のものすべて混合して使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコンワニス等を使用することができる。

【0024】着色剤としては、トナー用として公知のものが使用できる。例えば、黒色の着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用できる。シアン色の着色剤としては、例えば、フタロシアニンブルー、メチレンブルー、ビクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用できる。マゼン

タの着色剤として、例えば、ローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミンB、アリザリンレーキ等が使用できる。イエローの着色剤として、例えば、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等が使用できる。

【0025】さらにこれらのトナーは、より効率的な帯電付与を与える為に、例えば荷電制御剤などトナー用として公知のものを使用することできる。荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン、塩基性染料、塩基性染料のレーキ顔料、モノアゾ染料の金属鎖体、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ジカルボン酸、のCo、Cr、Fe等の金属鎖体、有機染料等が挙げられる。

【0026】このうち、単位表面積当たりの表面荷電制御剤量が7.5E-4 g/cm²以上であるトナーでは、帯電特性が安定し、品質の高い画像が得られる。単位表面積当たりの表面荷電制御剤量が7.5E-4 g/cm²未満では、帯電量、帯電立ち上り量とも低い傾向にある。表面荷電制御剤量は、荷電制御剤は溶解するが、樹脂、その他の材料は不溶解の溶剤にトナーを投入し、攪拌後、溶液を濾過し、その濾液の濃度を分光光度計により計測する。分光光度計により荷電制御剤濃度が求められる場合に、この測定値を別途作成した染料と溶剤だけの溶液濃度と比較し、トナー中の荷電制御剤量を算出する。

【0027】また、無機或いは有機添加物をトナーと混合することで、トナーの流動性が向上し、トナー充填容器から複写機本体へ補給が良好になる。本発明にて製造されるトナーは、必要に応じて、一般に広く使用されているトナー用の添加剤、例えば、コロイダルシリカのような流動化剤、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物や、炭化ケイ素等の研磨剤、脂肪族金属塩等の滑剤等を含有させても良い。添加剤をトナーに混合する方法としては、従来公知の方法で良く、ヘンシェルミキサー、スピードニーダー等の装置により混合することができる。

【0028】こうして得られたトナーはキャリアと混合することで、帯電特性の良い電子写真用現像剤ができる。キャリア並びに本発明のトナーの使用量としては、トナー粒子がキャリア粒子のキャリア表面に付着して、その表面積の30~90%を占める程度に両粒子を混合するのが好ましい。キャリアとしては従来公知のもので良く、フェライト等のノンコートキャリアや、スチレン-アクリルレジン、シリコンレジン、フッ素変性アクリルレジン等をコーティングしたキャリア、造粒キャリア等を使用することができる。

【0029】本発明にて製造されるトナーは、磁性材料を含有させ、磁性トナーとして使用できる。磁性材料として公知のものが使用でき、マグネタイト、ヘマタイ

ト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等がある。

【0030】本発明のトナーは結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、定着助剤を混合後、混練し、得られた混練物を

〈実施例〉

ポリエステル樹脂

カーボンブラック

ポリプロピレン

4級アンモニウム塩

上記組成の混合物を熔融混練、冷却し、混練物を得た。これを粉碎時に粉碎部とトナー間の摩擦に球形化処理を行い、分級し、平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ のトナーを得た。

(表1を参照)

〈比較例〉上記組成の混合物を熔融混練し、冷却し、混練物を得た。これを粉碎後、分級し、平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ のトナーを得た。(表1を参照)

〈試験方法〉上記トナーは、(株)リコー社製IMAGIO-320デジタル複写機の改造機にセットし、画像濃度、地肌汚れ、帯電量について3万枚耐久性評価を行った。画像濃度、地肌汚れ(非画像部濃度)はマクベス濃度計、帯電量はブロー装置を用いて測定した。

〈結果〉これらの結果は表2に示される。

【0032】実施例1

流出開始温度が 95°C 以下、円形度が0.97以上、1.00未満、嵩密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である実施例1のトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.35以上であり、円形度が0.97未満、1.00以上や、高密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の比較例1～3に比べ良好であった。

【0033】実施例2

荷電制御剤量を実施例1より多くし、単位表面積当たりの表面荷電制御剤量が $7.5\text{E}-4\text{g}/\text{cm}^2$ 以上のトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0034】実施例3

混練処理量を実施例1より低下させて、結着樹脂可溶性溶媒にトナーを溶解させた時の不溶解分の体積平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下にしたトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0035】実施例4

時間当たりの混練処理量を実施例1より低下させて、体積固有抵抗が $9.810\text{g}\Omega\text{cm}$ 以上にしたトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であ

粉碎する。不定形で鋭角部分がなく、表面がやや平滑なトナーは、粉碎後或いは粉碎時に、摩擦、摩耗、熱、衝撃を与える方法などにより作成することができる。また、気流式粉碎機の粉碎圧力の調整にても作成することができる。

【0031】

【実施例】以下本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

100重量部

10重量部

5重量部

2～2.3重量部

った。

【0036】実施例5

円形度を実施例1より高くし、トナーの標準帯電量を得る攪拌時間の1/10の攪拌時間での帯電量と、標準帯電量の比(標準帯電量を得る攪拌時間の1/10の攪拌時間での帯電量)/標準帯電量が0.7以上にしたトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0037】実施例6

円形度を実施例1より高くし、トナーの攪拌時間が標準攪拌時間の1/40の攪拌時間での帯電量と、標準帯電量の比(攪拌時間が標準攪拌時間の1/40の攪拌時間での帯電量)/標準帯電量が0.4以上にしたトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0038】実施例7

円形度を実施例1より高くし、トナーの攪拌時間が標準攪拌時間の3倍の攪拌時間の帯電量と、標準帯電量の比(攪拌時間が標準攪拌時間の3倍の攪拌時間の帯電量)/標準帯電量が0.8以上にしたトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0039】実施例8

体積平均粒径/個数平均粒径の比が1.3以下であるトナーは、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0040】実施例9

樹脂Tgが 60°C 以上であるポリエステル樹脂を使ったトナーは、実施例1より外部表面形状係数が高く、初期画像、コピー後画像とも、地汚れは0.07以下、画像濃度1.40以上であり、実施例1に比べ良好であった。

【0041】

【表1】

	円形度	樹脂Tg ℃	流出開始温度 ℃	嵩密度 g/cm ³	荷電制御剤 重量部	表面CCA量 g/cm ²
実施例1	0.97	58	95	0.30	2.0	7.00E-04
実施例2	0.97	58	95	0.30	2.3	8.00E-04
実施例3	0.97	58	95	0.30	2.0	7.00E-04
実施例4	0.97	58	95	0.30	2.0	7.00E-04
実施例5	0.98	58	95	0.33	2.0	7.00E-04
実施例6	0.98	58	95	0.33	2.0	7.00E-04
実施例7	0.98	58	95	0.33	2.0	7.00E-04
実施例8	0.97	58	95	0.30	2.0	7.00E-04
実施例9	0.97	60	95	0.30	2.0	7.00E-04
比較例1	0.95	58	95	0.27	2.0	7.00E-04
比較例2	0.95	58	95	0.30	2.0	7.00E-04
比較例3	1.00	58	95	0.27	2.0	7.00E-04
比較例4	1.00	58	95	0.30	2.0	7.00E-04
比較例5	0.97	58	95	0.27	2.0	7.00E-04

	不溶解分 数性μm	体積固有抵抗 logΩcm	帯電① μC/g	帯電② μC/g	帯電③ μC/g	帯電④ μC/g
実施例1	0.40	9.7	30	20	10	22
実施例2	0.40	9.7	35	24	13	26
実施例3	0.30	9.8	29	20	10	22
実施例4	0.32	9.8	35	24	13	26
実施例5	0.40	9.7	29	21	11	22
実施例6	0.40	9.7	29	22	13	23
実施例7	0.40	9.7	28	23	13	24
実施例8	0.40	9.7	30	20	10	22
実施例9	0.40	9.7	30	20	10	22
比較例1	0.40	9.7	32	16	7	19
比較例2	0.40	9.7	31	16	7	19
比較例3	0.40	9.7	32	16	7	19
比較例4	0.40	9.7	31	16	7	19
比較例5	0.40	9.7	31	16	7	19

	②/①	③/①	④/①	Dw μm	Dn μm	Dw/Dn
実施例1	0.67	0.33	0.73	8.0	5.5	1.5
実施例2	0.69	0.37	0.74	8.0	5.5	1.5
実施例3	0.69	0.34	0.76	8.0	5.5	1.5
実施例4	0.69	0.37	0.74	8.0	5.5	1.5
実施例5	0.72	0.38	0.76	8.0	5.5	1.5
実施例6	0.76	0.45	0.79	8.0	5.5	1.5
実施例7	0.82	0.46	0.86	8.0	5.5	1.5
実施例8	0.67	0.33	0.73	8.0	6.0	1.3
実施例9	0.67	0.33	0.73	8.0	5.5	1.5
比較例1	0.50	0.22	0.59	8.0	5.5	1.5
比較例2	0.52	0.23	0.61	8.0	5.5	1.5
比較例3	0.50	0.22	0.59	8.0	5.5	1.5
比較例4	0.52	0.23	0.61	8.0	5.5	1.5
比較例5	0.52	0.23	0.61	8.0	5.5	1.5

帯電①：攪拌20minの帯電量 帯電②：攪拌2minの帯電量
 帯電③：攪拌0.5minの帯電量 帯電④：攪拌60minの帯電量

【0042】

【表2】

	初期画像			1万枚画像印刷後		
	画像濃度	非画像部濃度	帯電量 μC/g	画像濃度	非画像部濃度	帯電量 μC/g
実施例1	1.40	0.07	30	1.35	0.07	20
実施例2	1.45	0.06	35	1.40	0.07	25
実施例3	1.45	0.06	29	1.40	0.07	19
実施例4	1.45	0.06	35	1.40	0.07	25
実施例5	1.45	0.06	29	1.40	0.07	19
実施例6	1.45	0.06	29	1.40	0.07	19
実施例7	1.45	0.06	28	1.40	0.07	18
実施例8	1.45	0.06	30	1.40	0.07	20
実施例9	1.45	0.06	30	1.40	0.07	20
比較例1	1.30	0.10	32	1.25	0.13	22
比較例2	1.30	0.10	31	1.25	0.13	21
比較例3	1.30	0.10	32	1.25	0.13	22
比較例4	1.30	0.10	31	1.25	0.13	21
比較例5	1.30	0.10	31	1.25	0.13	21

【0043】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らか
 なように、本発明においては、上記のような特定のトナ
 ーを使用することによって、トナーの凝集性が良好にな

り、トナー補給性、現像性、転写性が向上し、画像濃度
 が高く、地汚れの少ないトナーを得ることができるとい
 う極めて優れた効果が発揮される。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 富昭
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内